

T S1/5/1

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010762000

WPI Acc No: 1996-258955/199626

XRAM Acc No: C96-081871

**Ink-set for printing multi-coloured images with reduced bleed -  
comprises inks of same ionic character, one being pigmented ink and one  
including organic acid or mineral acids salt**

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS &amp; CO E I (DUPO )

Inventor: PAGE L A G; PEARLSINE K A; PEARLSTINE K A

Number of Countries: 005 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 5518534	A	19960521	US 95508763	A	19950804	199626 B
EP 757086	A2	19970205	EP 96111169	A	19960711	199711
JP 9118850	A	19970506	JP 96204352	A	19960802	199728
EP 757086	A3	19970813	EP 96111169	A	19960711	199745
EP 757086	B1	20011024	EP 96111169	A	19960711	200169
DE 69616203	E	20011129	DE 616203	A	19960711	200202
			EP 96111169	A	19960711	

Priority Applications (No Type Date): US 95508763 A 19950804

Cited Patents: No-SR.Pub; EP 586079; EP 588316; EP 633142

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 5518534 A 11 C09D-011/02

EP 757086 A2 E 18 C09D-011/00

Designated States (Regional): DE FR GB

JP 9118850 A 14 C09D-011/02

EP 757086 A3 C09D-011/02

EP 757086 B1 E C09D-011/00

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69616203 E C09D-011/00 Based on patent EP 757086

Abstract (Basic): US 5518534 A

An ink set for alleviating bleed in multicolour printed elements comprises a first ink and a second ink of the same ionic character, each ink having an aq. carrier medium and a colourant, the colourant of the first ink is a pigment dispersion and the second ink contains a salt of an organic acid or mineral acid having a solubility of 10 pts. in 100 pts. of water at 25deg.C., the salt being present in an amt. effective to alleviate bleed between the first and second inks during printing. Also claimed is a process for creating a multicolour printed element having reduced colour bleed comprising applying the first ink and the second ink in contact with each other on a substrate.

USE - The ink set is used in the prodn. of multi-coloured images esp. in thermal ink jet printing applications.

ADVANTAGE - The inks have good storage stabilities, do not clog in an ink jet appts., and provide multi-coloured images with reduced colour bleed. The images have clear colour tones, high density, excellent resistance to water and light fastness.

Dwg.0/0

Title Terms: INK; SET; PRINT; MULTI; COLOUR; IMAGE; REDUCE; BLEED; COMPRISE  
; INK; ION; CHARACTER; ONE; PIGMENT; INK; ONE; ORGANIC; ACID; MINERAL;  
ACID; SALT

Derwent Class: A97; E12; E37; G02; P75

International Patent Class (Main): C09D-011/00; C09D-011/02

International Patent Class (Additional): B41J-002/01

File Segment: CPI; EngPI

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118850

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	PSW		C 0 9 D 11/02	PSW
B 4 1 J 2/01			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-204352

(22)出願日 平成8年(1996)8月2日

(31)優先権主張番号 5 0 8 7 6 3

(32)優先日 1995年8月4日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウエア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 カスリン・エイミー・パールスタイン  
アメリカ合衆国デラウエア州19810. ウィ  
ルミントン、プランデイウツドライブ  
2134

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷物でのにじみを軽減するためのインクセットおよびその方法

(57)【要約】

【課題】 多色印刷物でのにじみが軽減されたインクセ  
ットの提供。

【解決手段】 それぞれ水性媒体と着色剤とを含有する  
第1および第2のインクにおいて、第1のインク中の着  
色剤が顔料分散体であり、また第2のインクが、25℃  
での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である  
有機酸の塩と鉍酸の塩を含有する上記第1および第2の  
インクを使用するインクセット。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオンの性質が同一である第1のインクと第2のインクとからなる、多色印刷物におけるにじみを軽減するためのインクセットにおいて、それぞれのインクが水性の担持媒体と着色剤とを含有し、第1のインクの着色剤が顔料分散体であり、また第2のインクが、25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有し、この塩が、印刷の際の第1のインクと第2のインクとの間のにじみを軽減するのに十分な量で存在する上記のインクセット。

【請求項2】 塩がアンモニウム塩である請求項1記載のインクセット。

【請求項3】 塩が金属塩である請求項1記載のインクセット。

【請求項4】 塩が2価の金属塩である請求項3記載のインクセット。

【請求項5】 金属塩が $\text{Na}^{+1}$ 、 $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{K}^{+1}$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Co}^{+2}$ 、 $\text{Ni}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{La}^{+3}$ 、 $\text{Nd}^{+3}$ 、 $\text{Y}^{+3}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ および $\text{Al}^{+3}$ からなる群から選択される金属陽イオンからなる請求項3記載のインクセット。

【請求項6】 金属塩が $\text{NaCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩、ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、およびスルファニル酸のナトリウム塩からなる群から選択される請求項3記載のインクセット。

【請求項7】 第1のインクと第2のインクとが陽イオン性である請求項1記載のインクセット。

【請求項8】 第1のインクと第2のインクとが陰イオン性である請求項1記載のインクセット。

【請求項9】 顔料分散体が顔料とポリマー分散剤とを含有する請求項1記載のインクセット。

【請求項10】 塩が第2のインク組成物の全重量に基づき0.1～15wt%の量で存在する請求項1記載のインクセット。

【請求項11】 (a) 水性の担持媒体と顔料分散体着色剤とを含む第1のインクを用意し、

(b) 水性の担持媒体、着色剤および25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有し、この塩が第1のインクと第2のインクとの間のにじみを軽減するのに有効な量で存在する、イオンの性質が上記の第1のインクと同じである第2のインクを用意し、そして

(c) 第1のインクと第2のインクとを互いに接触させて施すことを包含する、色にじみの減少した多色印刷物

をつくる方法。

【請求項12】 塩がアンモニウム塩である請求項11記載の方法。

【請求項13】 塩が金属塩である請求項11記載の方法。

【請求項14】 塩が2価の金属塩である請求項13記載の方法。

【請求項15】 金属塩が $\text{Na}^{+1}$ 、 $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{K}^{+1}$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Co}^{+2}$ 、 $\text{Ni}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{La}^{+3}$ 、 $\text{Nd}^{+3}$ 、 $\text{Y}^{+3}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ および $\text{Al}^{+3}$ からなる群から選択される金属陽イオンからなる請求項13記載の方法。

【請求項16】 金属塩が $\text{NaCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩、ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、およびスルファニル酸のナトリウム塩からなる群から選択される請求項13記載の方法。

【請求項17】 顔料分散体が顔料とポリマー分散剤とを含有する請求項11記載の方法。

【請求項18】 第1のインクと第2のインクとが陽イオン性インクである請求項11記載の方法。

【請求項19】 第1のインクと第2のインクとが陰イオン性である請求項11記載の方法。

【請求項20】 有機酸または鉍酸の塩が第2のインク組成物の全重量に基づき0.1～15wt%の量で存在する請求項11記載の方法。

【請求項21】 基材が紙である請求項11記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の分野】本発明は印刷物をつくる方法に関する。一層特定の発明は色にじみが減少した印刷物(printed elements)をつくる方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】画像を形成するために印刷液が基材に施される印刷物をつくる方法には多くがある。この技術分野で、広く理解されているように、「印刷液」という用語は固体であって乾いた着色剤とは異なり液状媒体中の着色剤を意味し、この用語にはペイント、トナー、インクなどが含まれる。液状媒体は有機溶媒(「溶媒ベースの」)または水(「水ベースの」)であってよい。着色剤は染料または顔料であってよい。使用する特定の印刷技術に依るが、印刷液中には一般に別な成分が存在する。

【0003】印刷液を使用する方法の例には、ほんの少しを挙げるならば、グラビア印刷およびプレス印刷、液

状トナーを使用するゼログラフィー技術ならびにインクジェット印刷がある。これらの方法のうちインクジェット印刷は、基材上に3原色または4原色のインクを一度に導入することにより多色印刷を行うことができるので、特にいわゆる「机上出版」に応用するために、ますます人気が高まっている。他の印刷方法では各々の原色に関して少なくとも1回のプリンターへの通過が一般に必要なのである。

【0004】印刷物をつくるために利用できる技術には巾があるにもかかわらず、多色の印刷物においては一つの色の印刷液が他の一つの色の印刷液と接する関係におかれるのが好ましい場合に共通な問題が起こりうる。この問題は二つの印刷液がそれらの界面で混合したまたは「にじみ」、それによって二つの印刷液の間を区画する線がぼけるという形で表われる。にじみは、境界面に好ましくない色を形成した画像の解像度、色分解、エッジの鋭さおよび色純度を同時に低下させるであろう。隣り合う二つの液の色のコントラストが大きくなる（例えば黒色と黄色のように）ほど、にじみが一層目立つ。二つのインクが混じって第2の色ができる場合、例えば青色と黄色とが混じって緑色ができる場合、やはりにじみは特に顕著である。

【0005】インクジェットプリンターで使用される粘度の比較的低いインクは広がる傾向がありまたインクジェットプリンターは3原色または4原色を同時に（あるいはほとんど同時に）印刷する能力をもつので、インクジェット印刷においてはにじみは特別な問題である。隣り合う印刷液のにじみを防止するためにいくつかの方法が提案されてきた。最も自明な方法は、印刷液の入りまじりまたは混合が起こり得ないように二つの印刷液を互いにある距離だけ離して施すことである。しかしながら、この方法は問題への解決ではなく、解像度の劣った画像が生まれる。

【0006】別な一つの方法そして最も広く用いられる一つの方法は、第1の印刷液が完全に乾くまで第2の印刷液を施すのを遅らせることからなる。この方法は、その効率が悪いのみか、それが特に有効ではないので、やはり有利でない。例えば、第1の印刷液が乾いていてもにじみが起きることが認められており、このにじみは第1の印刷液の着色剤が第2の印刷液の液状媒体中に「再溶解」されるようになることにより惹起されと考えられる。従って液状媒体中への第1の印刷液の成分の溶解性が高くなるにつれ、第1の印刷液が乾いていてもにじみが一層起こり易くなる。この方法では多色印刷を行なう効率が恣意的に制限されてしまうので、これをインクジェット印刷に応用するのは特に不利である。

【0007】米国特許5,091,005はインクにホルムアミドを添加すると、いくつかの状況においてはにじみの発生が減少するだろうことを教示している。にじみを抑制するさらに別な方法は印刷液が基材に浸透する速

度を増大することであるが、この方法もそれ自体の短所をもつ。第1にこの方法は、その本性からみて、特定の印刷液/基材の組み合わせを用いる印刷への応用に限定される。例えば、にじみを抑制するのに吸収性の著しい基材が必要となるであろう。第2に、第1の印刷液が第2の印刷液の液状媒体によって溶解されないように第1の印刷液が基材に結合されるようにならない限り、やはりにじみが明らかとなろう。第3に、浸透を増強する既知の方法は、印刷の質を低下する傾向があるので不利である。

【0008】上記した方法の組み合わせは、双性イオン界面活性剤または非イオン両親媒性物質をそれらの臨界ミセル濃度より高い濃度で使用することを開示する米国特許5,116,409中に示されている。染料分子を含むミセルの生成は各インク中の染料分子が混合することを防止するといわれている。米国特許5,181,045では、規定のpH条件下で不溶性になる染料をインクの一つが含有したこの第1のインク中に含有される染料を不溶性にするpHを他のインクが有するインクジェット印刷法が教示されている。しかしながらこの方法では着色剤が特定のグループの染料に本来的に限定される。さらにインク処方物には例えばpH緩衝剤が必要なことによっても制約があり、このためこの方法の効用性がさらに制限される。

【0009】EP 0586 079 A1では、第1のインクが陰イオン性でありそして一つまたはそれより多くのカルボキシル基および（または）カルボキシレート基を含む着色剤を含有し、また第2のインクが、二つの色インク組成物の間でのにじみを防止するために固体沈澱を生成するように第1のインク中の着色剤とイオンの架橋することの企図された沈澱剤を含有する、二つの異なる色インク組成物の間の色ににじみを防止する方法が開示されている。沈澱剤として多価金属塩が有用であることが開示されている。この方法は二つのインクに対してにじみを有効に抑制するが、多色印刷を行なうのに印刷媒体に二つより多くのインクを施す場合に問題をもたらす。さらにこの方法では、第2のインク中の沈澱剤とイオンの結合できる一つまたはそれより多くのカルボキシル基および（または）カルボキシレート基を有する必要がある。第1のインク中の着色剤を選ぶ際に融通がきかないので、この方法には大きな制約がある。

【0010】染料はその水溶性のためインクジェット印刷に広く使用される着色剤である。加えて染料は普通紙に対して生き生きとした有彩色を与える。しかしながら残念なことに多くの染料は光、水および紙に加わる操作に対する抵抗力が劣る。この結果、染料着色剤は長期保管印刷試料用には欠陥がある。顔料着色剤は優れた耐光性と耐水性とを一般に有するので染料の代替物として使用されてきた。しかしながら、ほとんどの顔料は普通紙に対して染料と同じ色彩強度（つまり「彩度」）を与え

ない。

【0011】顔料の彩度を改善する一つの方法は、顔料が紙の中に拡散するのを許容するのではなく、着色剤を紙の表面に保持するビヒクルを使用することである。しかしながらこのようなビヒクルは紙の中に浸透する傾向をもたず、また迅速な乾燥またはじみの抑制に向いていない。顔料の彩度を改善する別な方法は、紙の表面に着色剤を保持するのを助ける特別にコートされた媒体を使用することである。しかしながらこのような媒体は一般に紙より一層高価である。さらに特別な媒体のみを用いて印刷が行われるという制約がある。以上のことから、上記に論じたにじみの問題を起こさない多色画像を印刷するための改良された方法が必要である。さらに普通の紙の上で染料着色剤によって得ることのできる好ましい色彩彩度が得られる一方、顔料着色剤によって得ることのできる優れた耐水性と耐光性を与える改良された方法に対する特別な要求がある。

#### 【0012】

【発明の概要】少なくとも一つのインクが顔料の添加されたインクでありそして25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸塩または鉍酸塩がインクの一つに含有される、同一のイオンの特性を有するインクを選定することにより、印刷媒体上で隣り合う二つのインクの間のにじみが減少できることが現在判明している。従って本発明の一態様においては、イオンの性質が同一である第1のインクと第2のインクとからなる、多色印刷物におけるにじみを軽減するためのインクセットにおいて、それぞれのインクが水性の担持媒体と着色剤とを含有し、第1のインク中の着色剤が顔料分散体であり、また第2のインクが、25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有する上記のインクセットが提供される。

#### 【0013】別一態様において本発明は

(a) 水性の担持媒体と顔料着色剤を含む第1のインクを用意し、(b) 水性の担持媒体、着色剤および25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有する、イオンの性質が上記の第1のインクと同じである第2のインクを用意し、そして(c) 第1のインクと第2のインクとを互いに接触させて施すことを包含する、色にじみの減少した多色印刷物をつくる方法が提供される。

【0014】本発明は様々な応用において用いられるが、インクジェット印刷、一層特定的には熱インクジェット印刷への応用に特に好適である。これらのインクは媒体上で隣り合う関係となるように施されるが、重なり合う関係となるように施されてもよい。

#### 【0015】

【発明の詳述】以下においては、水性のインクジェットインク組成物につき特に言及しつつ本発明を詳細に説明

するが、本発明は別な印刷液を用いる応用や他の印刷技術における応用も有する。本発明で使用するのに適した水性の陽イオンインクおよび陰イオンインクは、水性の担持媒体を含みまた、顔料分散体もしくは染料またはこれらの組み合わせであってよい着色剤を含有する。第1のインクは顔料分散体を含有せねばならないが、第2のインクは着色剤として顔料分散体または染料（あるいはこれらの組み合わせ）を含有してよい。印刷物でのにじみ特性が低下するという利点は、第2のインクジェットインクが、必要とする塩つまり25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有するかぎり、これらのインクが互いに隣り合う関係にあるように組み合わせられる場合に認められることが見出されている。第1のインクと第2のインクとはまた同一のイオンの性質も有する。つまりこれら両方のインクは陽イオン性または陰イオン性である。二つの陽イオンインクを使用する場合、分散剤は異なる二つの酸または第4級化剤によって中性化されねばならない。二つの中性化剤の反応性は、特定の添加水準で特定の塩を添加することによって一つの分散体が脱安定化されそして他の分散体は脱安定化されないよう十分に異なる必要がある。印刷物での色彩が改善するという利点は、第2のインクジェットインクが、必要とする塩つまり25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有するかぎり、これらのインクが互いに重り合う関係にあるように組み合わせられる場合に認められることが判っている。得られる印刷された画像は、個々のドットが円形であり、端縁が鋭く、またフェザリングあるいはしみ通しがほとんどないという点から、高い質を有する。

#### 【0016】インク組成物

上述したように本発明で使用するのに適した第1および第2の水性のインクジェットインクは同一のイオンの性質を有さねばならない。すなわち両方のインクは陽イオン性または陰イオン性である。いずれの場合も、少なくとも第1のインク中の着色剤が顔料分散体であるかぎり、インクは水性担持媒体と、顔料分散体、染料またはこれらの組み合わせのいずれかであってよい着色剤とを含む。インクはまた以下に述べられるあるいはインクジェット印刷技術において知られた他の添加剤を含有してよい。

#### 【0017】水性担持媒体

水性担持媒体は水または水と少なくとも一つの有機溶媒との混合物である。好適な混合物は、所望とする表面張力および粘度といった特定の応用に関する要求、選定される着色剤、インクの乾燥時間およびインクが印刷される基材のタイプに応じて選択される。選定できる水溶性の代表的な有機溶媒は米国特許5,085,698中に開示されている。水とジエチレングリコールのような多価アルコールとの混合物が水性担持媒体として好ましい。

【0018】水と水溶性溶媒との混合物の場合、水性担持媒体は約30～約95%の水を含有し、残部（つまり70～5%）は水溶性溶媒である。好ましい組成物は水性担持媒体の全重量に基づき水が約60～約95%である。インク中の水性担持媒体の量は、有機顔料が選ばれる場合にはインクの全重量に基づき70～99.8%、望ましくは94～99.8%であり、無機顔料が選ばれる場合、約25～99.8%、望ましくは70～99.8%であり、また染料が選ばれる場合80～99.8%である。

#### 【0019】着色剤

本発明で有用な着色剤は顔料分散体もしくは染料であってよい。顔料とは不溶性の粒状の状態で施される着色剤である。染料とは可溶性である状態で施される着色剤である。

#### 顔料分散体

この技術分野で知られそして本明細書で用いられる顔料分散体という用語は顔料と分散剤との混合物である。好ましい分散剤はポリマー分散剤化合物である。

#### 【0020】顔料

有用な顔料には単独のまたは組み合わされた広い範囲の有機顔料および無機顔料がある。顔料の粒子は、インクジェット印刷装置を、特に10～50ミクロンの範囲の直径を通常有する放出ノズルを、インクが自由に流れるのを可能とするように十分に小さい。粒子の寸法は顔料分散体の安定性にも影響を与え、このことはインクの寿命を通じて決定的である。微細な粒子のブラウン運動は粒子が沈降するのを防ぐ。色彩強度を最大にするには小さい粒子を使用するのがやはり好ましい。有用な粒子寸法の範囲は約0.005～15ミクロンである。顔料の粒子寸法は0.005～5ミクロン、そして最も望ましくは0.01～0.3ミクロンの範囲にあるのが好ましい。

【0021】選定された顔料は乾いた形または濡れた形で使用できる。例えば顔料は通常水性媒体中で製造され、また得られる顔料は水で濡れたプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形では顔料は、それが乾いた形をとる程度までには集塊化していない。従って水に濡れたプレスケーキの形の顔料は乾いた顔料からインクを製造する方法においてはそれほど脱集塊化を必要としない。本発明を実施するのに使用できる商業的な乾燥顔料およびプレスケーキ顔料の代表的なものは前記の米国特許5,085,698中で開示されている。本発明を実施するのに金属または金属酸化物の微粒子もまた使用できる。例えば、磁性性インクジェットインクを製造するには金属または金属酸化物が適している。シリカ、アルミナ、チタニアなどのような微細粒子寸法の酸化物もまた選択することができる。さらにまた銅、鉄、鋼、アルミナおよび合金のような微細化された金属の粒子は適当な応用のために選択することができる。

#### 【0022】分散剤

ポリマー分散剤が好ましく、これにはAB、BABまたはABCのブロックコポリマーが含まれるが、分散剤はこれらに限定されはしない。ABまたはBABのブロックコポリマーでは、Aの部分は顔料と結合するように働く疎水性のホモポリマーまたはコポリマーであり、またBのブロックは親水性のホモポリマーまたはコポリマーあるいはこれらの塩であり、顔料を水性媒体中に分散するのに役立つ。このようなポリマー分散剤およびその合成法はMaらの米国特許5,085,698に開示されている。

【0023】ABCトリブロックもまた顔料分散剤として有用である。ABCトリブロックにおいてはAブロックは水との相溶性があるポリマーであり、Bブロックは顔料と結合できるポリマーでありそしてCブロックは有機溶媒との相溶性がある。AブロックとCブロックとは末端にあるブロックである。ABCトリブロックおよびその合成法は1993年8月25日に公開されたMaらの欧州特許出願0 556 649に開示されている。

【0024】分散剤としてランダムコポリマーが使用できるがこれは顔料分散体を安定化するのにブロックコポリマーほど有効ではないので、選好されない。有用なランダムインターポリマーは、分子量が狭い範囲に抑えられており、また1～3、望ましくは1～2のポリ分散度を有するのが好ましい。このポリマーはベンゾノズルをたやすく閉塞する高分子量の化学種を実質的に含まない。数平均分子量は10,000ダルトンより小さく、望ましくは6,000ダルトンより小さくそして最も望ましくは3,000ダルトンより小さくしなければならない。上記したブロックポリマーと同様にこの不規則ポリマーは疎水性のモノマー単位と親水性のモノマー単位とを含む。商業的な不規則ポリマー分散剤はノズルをたやすく閉塞するであろう。分子量の制御はグループトランスファー重合技術を用いることにより容易に行われるが、低い分散度を与える他の方法も用いることができる。

【0025】不規則ポリマー中で用いられる疎水性モノマーのいくつかの例はメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレートおよびこれらに対応するアクリレートである。親水性モノマーの例はメタクリル酸、アクリル酸、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートおよびこれらの塩である。ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの第4級塩もまた用いることができる。

#### 【0026】染料

本発明において有用な染料には、技術上周知の陰イオン性、陽イオン性、両性および非イオン性の染料がある。陰イオン染料は、着色した陰イオンを水溶液中で生成する染料でありまた陽イオン染料は着色した陽イオンを水

溶液中で生成する染料である。陰イオン染料はイオン性の部分として典型的にカルボン酸基またはスルホン酸基を含み、またこれにはすべての酸性染料が包含される。陽イオン染料は通常第4級窒素基を含み、またこれにはすべての塩基性染料が包含される。

【0027】本発明で最も有用な陰イオン染料の種類は酸性染料、直接染料、食品染料、媒染染料および反応染料である。陰イオン染料はニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、スチルベン化合物、トリアリールメタン化合物、キサンテン化合物、キノリン化合物、チアゾール化合物、アジン化合物、オキサジン化合物、チアジン化合物、アミノケトン化合物、アントラキノ化合物、インジゴイド化合物およびフタロシアニン化合物からなる群から選択される。

【0028】本発明で最も有用な陽イオン染料の種類には塩基性染料および、繊維のような基材上の酸性の部位に結合するように企図された媒染染料のいくつかが含まれる。このような染料の有用なタイプには、特に、アゾ化合物、ジフェニルメタン化合物、トリアリールメタン、キサンテン化合物、アクリジン化合物、キノリン化合物、メチンまたはポリメチン化合物、チアゾール化合物、インダミンまたはインドフェニル化合物、アジン化合物、オキサジン化合物およびチアジン化合物があり、これらはすべてこの技術分野で周知である。インク組成物中で使用する染料の色および量は、選択の仕方によって主として関係し、インクによって得られる印刷の所望の色、染料の純度および染料の濃度に主として依存する。低濃度の染料は所望とする色彩の鮮明さを生まないであろう。高い濃度ではプリントヘッドの性能が劣ることになるかあるいは色が許容できないまで暗くなることとなる。染料はインクの全重量に基づき0.01~20wt%、望ましくは0.05~8wt%、そしてさらに望ましくは1~5wt%の量で存在する。

【0029】有機顔料の場合、インクは全インク組成物の約30wt%までの顔料を含有してよいが、ほとんどの熱インクジェット印刷への応用については含有率は約0.1~15wt%、望ましくは約0.1~8wt%の範囲に一般にあるであろう。無機顔料が選択される場合、インクは有機顔料を使用する同等なインクよりも高い重量百分率の顔料を含有する傾向があり、また無機顔料は有機顔料より大きい比重を一般に有するので、ある場合には含有率は約75%もの高さとなるであろう。

【0030】有機酸の塩または鉍酸の塩  
第2のインクは25℃での溶解度が水100部あたり少なくとも10部である有機酸の塩または鉍酸の塩を含有する。特定の塩の選択の仕方はインクの特定の組合せとともに変わるであろうが、定型的な実験によって容易に選択がなされる。有機酸はカルボン酸、特に電子吸引基で置換されたカルボン酸および有機スルホン酸であってよい。このような酸の例にはクロロ酢酸、p-トルエ

ンスルホン酸、スルファニル酸、ベンゼンスルホン酸などがある。鉍酸は塩酸、磷酸、硫酸、臭化水素酸、硝酸、沃化水素酸、弗化水素酸などであってよい。塩は1価または多価のいずれか金属塩であってよく、あるいはアンモニウム塩であってよい。金属塩は $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Co}^{+2}$ 、 $\text{Ni}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{La}^{+3}$ 、 $\text{Nd}^{+3}$ 、 $\text{Y}^{+3}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ などからなる群から選択される金属陽イオンを含む。陰イオンおよび陽イオンのいくつかの組合せについては特別な取扱いが必要となろう。

【0031】好適ないくつかの有機酸塩または鉍酸塩には、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩、ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、およびスルファニル酸のナトリウム塩がある。有機酸塩および鉍酸塩はインク組成物の全重量に基づき0.1~15wt%、望ましくは0.5~10wt%の量で存在する。

#### 【0032】他の成分

インク組成物は他の成分も含有してよい。例えば、表面張力を変えまた浸透を最大にするために界面活性剤を使用することができる。しかし界面活性剤は顔料分散体を脱安定化するかにじみの量を増加するであろう。従って界面活性剤を使用すると本発明によって提供される利点が失われるであろう。しかしながら、何らかの理由で界面活性剤が存在するのが好ましくあるいは必要であるなら、本発明に従って有機酸塩または鉍酸塩を添加することにより、界面活性剤のにじみに対する悪影響を最少にしあるいは無くせることが判っている。

【0033】技術上周知なごとく微生物の増殖を防止するために殺生物剤をインク組成物中に使用してよい。さらに、重金属不純物の有害な作用をなくすためにEDTAのような金属イオン封鎖剤も含ませてよい。インク組成物の様々な特性を改善するために、この技術分野で知られているごとく湿潤剤、粘度変更剤および他のアクリルポリマーまたは非アクリルポリマーのような既知の他の添加剤も添加してよい。本発明のインク組成物は他のインクジェットインク組成物と同様な方法で製造される。着色剤として顔料分散体を使用される場合、選定した一つまたはそれより多く顔料と分散剤とを水中で予め混合することにより製造される。水性担持媒体中での顔料粒子の均一な分散体をつくるために、分散工程は水平なミニミル、ボールミル、2ロールミル、摩砕機内で実施でき、あるいは液体圧力が少なくとも5000psiの液ジェット相互作用チャンバー内で多数のノズルに混合物を通過することにより実施できる。この分散工程には他の共溶媒が存在してよい。第2のインク中の着色剤と



して染料が使用される場合は、分散剤は存在せず、従って顔料の脱集塊化の必要はない。染料をベースとするインクは、分散用装置でなく十分に攪拌される槽内で製造される。

#### 【0034】複数の色彩

二つより多くの色彩を必要とする印刷への応用のために、二つまたはそれ以上のインクが本発明に必要な塩を含有する三つまたはそれ以上のインクを用意することにより本発明を用いることができる。第1のインクはそれが、第2および第3のインク中に存在する塩との相溶性がないように選定される。第2のインク中に存在する塩の量およびタイプは第3のインク中に存在する塩とは異なる。第2のインクは第3のインク中に存在する塩との相溶性がないように選定される。あるいは、この方法はインクを凝集、沈澱または定着する既知の別な方法と組合わせて用いられてよい。

#### 【0035】インクの特性

ジェット速度、液滴の分離長さ、液滴寸法および流れの安定性はインクの表面張力および粘度によって著しい影響をうける。インクジェット印刷装置で使用するのに適した顔料添加されたインクジェットインクは20℃において約20～約70ダイン/cmの範囲、一層望ましくは約30～約70ダイン/cmの範囲の表面張力を有すべきである。許容できる粘度は20℃で20cPを越えずまた望ましくは20℃で約1.0～約10.0cPの範囲の粘度である。本インクは広い範囲の放出条件つまり熱インクジェット印刷機器の駆動電圧およびパルス巾、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)式の機器または連続式の機器のいずれかに関する圧電素子の駆動周波数、およびノズルの形状および大きさに適合する物理的特性を有する。本インクは長期間にわたる優れた保存安定性を有したインクジェット装置内で閉塞を起こさない。紙、織物、フィルムなどのような画像記録材料へのインクの定着は迅速かつ確実に実施できる。印刷されたインク画像は、鮮明な色調、高い濃度、優れた耐水性および耐光性を有する。さらに本インクはそれが接触するインクジェット印刷機器の部品を腐蝕せず、また実質的に無臭でありかつ非毒性である。

#### 【0036】基材

本発明を実施するのに選択できる基材には、印刷物をつくるのに広く使用されるあらゆる基材が含まれる。インクジェットインクへの応用には、セルロース型および非セルロース型の基材を使用するのが有利であり、紙のようなセルロース型基材が好まれる。サイズされる場合、基材に対するサイジングの度合いはTAPPI標準T530PM-83に記載のHercules size test (HST)に従って測定するとして1～1000秒であってよい。基材は、そのHST値が、使用すべきプリンターでのインク液滴の体積および組成と適合するように選定される。好ましいHSTは200～500秒、最も望まし

くは350～400秒の範囲内にある。有用な紙のいくつかには、硬材と軟材との配合物からなる100%漂白されたクラフト紙、木材の不含率が100%であるコットン上等皮紙、およびパルプの叩解により、あるいは添加剤によって半透明化された木材含有紙が含まれる。好ましい紙はオハイオ州、DaytonのMead Companyによって製造されるスタイル1057と称されるGilbert Bond紙(木綿25%)である。他の基材にはボール紙、ポリエチレンテレフタレートのような透明フィルム、織物などがある。次に本発明をさらに例示するが、以下の実施例によって本発明が制約されることはない。

#### 【0037】

【実施例】以下の手順を用いることによりポリマー分散剤を製造した。

ポリマーの製造1: 本例は陽イオンポリマーのBZMA//DMAEA 10//20 ジブロックポリマーの製造を示す。12リットルのフラスコに機械式攪拌機、温度計、窒素流入口、乾燥管流出口および添加漏斗を装着した。4002gのテトラヒドロフラン、THFと7.7gのp-キシレンとをフラスコに装入了。次にテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒のアセトニトリル中の1.0M溶液を2.0ml添加した。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキサン-2-メチルプロペンを155.1g(0.891M)注入了。供給物I〔2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMAEMA、2801g(17.8M)〕を時刻0.0分に供給開始しそして45分間にわたって添加した。供給物Iの供給終了後100分して(モノマーの99%以上が反応していた)、供給物II〔ベンジルメタクリレート、1568g(8.91M)〕を供給開始しそして30分間にわたって添加した。400分経過した時、310gの乾燥メタノールを上記の溶液に添加しそして蒸溜を開始した。全体で1725gの溶媒を除去した。蒸溜の終了後、1783gのイソプロパノールを添加した。これによって固形分が49.6%でMnが5000であるBZMA//DMAEMA 10//20 ジブロックポリマーができた。

【0038】ポリマーの製造2: 塩化ベンジルによるBZMA//DMAEMA 10//20 ジブロックポリマーの第4級化

本例は製造1でつくったBZMA//DMAEMA 10//20 ポリマーを塩化メチルでいかに第4級化したかを示す。ポリマーの製造1に記載のようにポリマーを製造したが、ただし1600.3gのテトラヒドロフランと2.1402gのメジチレンおよび62g(0.891M)の開始剤、1-メトキシ-1-トリメチルシロキサン-2-メチルプロペンをフラスコに装入了。次にテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒のアセトニトリル中の1.0M溶液を2.0ml添加した。供給物I〔2-ジメチルアミノエチルメタクリレ

ト、DMAEMA、1120.4g (17.8M)〕を時刻0.0分に供給開始しそして30分間にわたって添加した。供給物Iの供給終了後120分して(モノマーの99%以上が反応していた)、供給物II〔ベンジルメタクリレート、627.2g (8.91M)〕を供給開始しそして30分間にわたって添加した。300分経過した時、124gの乾燥メタノールを上記の溶液に添加しそして蒸溜を開始した。全体で711.5gの溶媒を除去した。蒸溜の終了後、711.4gのイソプロパノールを添加した。810.0gの塩化ベンジルを605.6gの追加的なイソプロパノールと一緒に添加しそしてポリマー溶液を還流下で加熱した。これによって固形分が5.24%でMnが5000であるBZMA//DMAEMA-BzC1 10//20 ジブロックポリマーができた。このときアミン基は第4級化されておりまたそれにはベンジル基が結合していた。塩化物イオンが対イオンであった。

【0039】ポリマーの製造3: 以下の手順を用いてBMA/MMA//MAA (10/5//10) AB ブロックコポリマーを製造した。12リットルのフラスコに機械式攪拌機、温度計、窒素流入口、乾燥管流出口および添加漏斗を装着した。3027gのテトラヒドロフラン、THFと6.2gのp-キシレンとをフラスコに装入した。次にテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒のアセトニトリル中の1.0M溶液を2.5ml添加した。開始剤である1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペンを234.4g (1.01M) 注入した。供給物I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中の1.0M溶液2.5ml〕を供給開始しそして150分間にわたって添加した。供給物II〔トリメチルシリルメタクリレート、1580g (10.0M)〕を時刻0.0分に供給開始しそして30分間にわたって添加した。供給物IIの供給終了後120分して(モノマーの99%以上が反応していた)、供給物III〔ブチルメタクリレート、1425g (10.0M) およびメチルメタクリレート、503g (5.0M)〕を供給開始しそして30分間にわたって添加した。

【0040】320分経過した時、650gの乾燥メタノールを上記の溶液に添加しそして蒸溜を開始した。第1段階の蒸溜に際して、沸点が55℃より低い物質が1250.0gフラスコから除去された。除去されるべきメトキシトリメチルシラン(沸点54℃)の理論量は1144.0gであった。沸点を76℃に上昇しつつ第2段階での蒸溜を続けた。この第2段階蒸溜に際して全部で1182gのイソプロパノールを添加した。全体で2

792gの溶媒が除去された。これによってMnが2900で固形分が52.27%であるブチルメタクリレート/メチルメタクリレート//メタクリル酸 BMA/MMA//MAA (10/5//10) ABブロックポリマーができた。

【0041】ポリマーの製造4: 以下の手順によってBMA/AMPS 90/10 ランダムコポリマーを製造した。1リットルのフラスコに機械式攪拌機、温度計、窒素流入口、乾燥管流出口および添加漏斗を装着した。70gのジメチルホルムアミド、DMF、ブチルメタクリレート、BMAおよび2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩、AMPSをフラスコに装入した。溶液を窒素でバージし、60℃に加熱した。アゾビスイソブチロニトリル、AIBNを添加した。溶液を60℃で20時間攪拌した。これによってブチルメタクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 BMA/AMPS ランダムコポリマーができた。

【0042】ポリマーの製造5: 以下の手順によってBMA/DMAEA 5//10 ジブロックコポリマーを製造した。3リットルのフラスコに機械式攪拌機、温度計、窒素流入口、乾燥管流出口および添加漏斗を装着した。1214gのテトラヒドロフラン、THFと7.1gのp-キシレンとをフラスコに装入した。次にテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒のアセトニトリル中の1.0M溶液を2.0ml添加した。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペンを77.6g (0.446M) 注入した。供給物I〔2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMAEMA、700g (4.46M)〕を時刻0.0分に供給開始しそして45分間にわたって添加した。供給物Iの供給終了後100分して(モノマーの99%以上が反応していた)、供給物II〔ブチルメタクリレート、318g (2.24M)〕を供給開始しそして30分間にわたって添加した。400分経過した時、57gの乾燥メタノールを上記の溶液に添加しそして蒸溜を開始した。全体で614gの溶媒を除去した。蒸溜の終了後、438gのイソプロパノールを添加した。これによって固形分が48.1%でMnが2480であるBMA//DMAEMA 5//10 ジブロックポリマーができた。以下の手順によって顔料分散体を製造した。

【0043】分散体の製造1: BZMA//DMAEMA-BzC1 10//20 ジブロックポリマーおよび2ロールミルそして下記の手順を使用することにより陽イオン性のマゼンタ顔料分散体を製造した。下記の成分を混合した。

成 分	量(g)
製造2からのポリマー(固形分5.24%)	316
キナクリドンマゼンタ顔料	180

(オハイオ州、シンシナティのSun Chemical Corpより発売のR-122)

## ジエチレングリコール

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして30分間処理した。これによって48.37%の顔料と46.9%の第4級化ポリマーとを含有する顔料分散体ができた。この分散体のP/Dは1.5/1であった。

【0044】下記の成分を十分に攪拌することによって水性顔料分散体の濃厚物を製造した。

成 分	量 (g)
顔料分散体	100
脱イオン水	300

これによって11.35%の顔料を含有したポリマー

成 分	量 (g)
製造1からのポリマー (固形分55.91%)	214.6
キナクリドンマゼンタ顔料	180.0

(オハイオ州、シンシナティのSun Chemical Corpより発売のR-122)

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして30分間処理した。これによって60%の顔料と40%のポリマーとを含有する顔料分散体ができた。この分散体のP/Dは1.5/1であった。次にこの2ロールミルからのチップを中和剤として燐酸を用いて溶解して、水性顔料濃厚物をつくった。

【0046】下記の成分を十分に攪拌することによって水性顔料分散体の濃厚物を製造した。

成 分	量 (g)
顔料分散体	80.00
燐酸(86.0%)	13.14
脱イオン水	307.00

追加の水を添加して、11.01%の顔料を含有した

成 分	量 (g)
製造1からのポリマー (固形分50.22%)	498
ジアリーリド黄色顔料	250

(オハイオ州、シンシナティのSun Chemical Corpより発売のY-14)

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして60分間処理した。これによって50%の顔料と50%のポリマーとを含有する顔料分散体が得られた。この分散体のP/Dは1/1であった。次にこの2ロールミルからのチップを中和剤としての燐酸を用いて溶解し、水性の顔料濃厚物をつくった。

【0048】下記の成分を十分に攪拌することによって水性顔料分散体の濃厚物を製造した。

成 分	量 (g)
顔料分散体	120.0
燐酸(86%)	24.5
脱イオン水	255.0

追加の水を添加して、11.36%の顔料を含有した

成 分	量 (g)
製造1からのポリマー (固形分50.22%)	493
ジアリーリド黄色顔料	250

(オハイオ州、シンシナティのSun Chemical Corpより発売のY-14)

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして30分間

## 16

のアミン基の90モル%が塩化ベンジルで第4級化されている顔料濃厚物ができた。

【0045】分散体の製造2:分散体の製造1において述べたように分散体製造物2を製造したが、ただし下記の成分を混合した。

ポリマーのアミン基の90モル%が燐酸で中和されている水性の顔料濃厚物を得た。

【0047】分散体の製造3: BZMA//DMAEMA(10//20)ジブロックポリマーおよび2ロールミルそして以下の方法を用いて陽イオン性の黄色顔料分散体を製造した。下記の成分を混合した。

ポリマーのアミン基の90モル%が燐酸で中和されている水性の顔料濃厚物を得た。

【0049】分散体の製造4: パラトルエンスルホン酸で中和された黄色顔料分散体を分散体の製造3で述べたように製造したが、以下の差異があった。以下の成分を混合した。

処理した。これによって50%の顔料と50%のポリマ

一とを含有する顔料分散体ができた。この分散体のP/Dは1/1であった。

成 分	量 (g)
顔料分散体	80.00
p-トルエンスルホン酸1水和物	15.17
脱イオン水	305.00

追加の水を添加して、10.32%の顔料を含有したポリマーのアミン基の90モル%がp-トルエンスルホン酸で中和されている水性の顔料濃厚物を得た。

【0051】分散体の製造5: BZMA//DMAEM

成 分	量 (g)
製造2からのポリマー (固形分55.24%)	181
銅フタロシアニンシアン顔料 (ニュージャージー州, ParsippanyのBASF Corp. から発売のPB 15:3)	150
蒸溜水	719

次にこの混合物をMicrofluidizer (マサチューセッツ州, NewtonのMicrofluidics Corp.) に送入了。これによって60%の顔料と40%のポリマーとを含有する顔料分散体ができた。これはP/Dが1.5/1であり、また14.3%の顔料を含有した。

成 分	量 (g)
製造3からのポリマー (固形分52.27%)	143.49
カーボンブラック顔料 (Cabot)	225.00
ジエチレングリコール	30.00

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして65.6℃ (150°F) で30分間処理した。これによって75%の顔料と25%のポリマーとを含有する顔料分散体を得られた。この分散体のP/Dは3/1であった。次にこの2ロールミルからのチップを中和剤としての水酸

成 分	量 (g)
顔料分散体	59.54
水酸化カリウム (45.9%)	5.62
脱イオン水	334.85

こうすることによって、10.14%の顔料を含有したポリマーの酸基の90モル%が水酸化カリウムによって中和されている水性の顔料濃厚物を得た。

【0054】分散体の製造7: 本例はBMA/AMPS

成 分	量 (g)
製造4からのポリマー (固形分52%)	143
モノアリーリド黄色顔料 (ロードアイランド州, CoventryのHoechst Celaneseより発売のY-17)	225
ジエチレングリコール	30

次にこの混合物を2ロールミルに装入しそして150°Fで30分間処理した。これによって75%の顔料と25%のポリマーとを含有する顔料分散体ができた。この分散体のP/Dは3/1であった。次にこの2ロールミ

成 分	量 (wt%)
顔料分散体 1	17.62
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール	18.00
脱イオン水	64.37

【0050】下記の成分を十分に攪拌することによって水性顔料分散体の濃厚物を製造した。

A-BzC1 (10//20) ジブロックポリマーおよびMicrofluidizerを使用して陽イオン性のシアン顔料分散体を製造した。下記の成分を混合した。

【0052】分散体の製造6: BMA//MMA//MMAA ジブロックポリマーと2ロールミルとを用いて陰イオン性の黒色顔料分散体を製造した。以下の成分を混合した。

化カリウムを用いて溶解し、水性の顔料濃厚物をつくった。

【0053】下記の成分を十分に攪拌することによって水性顔料分散体の濃厚物を製造した。

ナトリウム塩ポリマーと2ロールミルとを用いる陰イオン性の黄色顔料分散体の製造を示す。以下の方法によって黄色顔料分散体を製造した。下記の成分を混合した。

ルからのチップを水中に溶解した。

【0055】対照物1: 下記の成分を混合することによりマゼンタインクを製造した。

下記の成分を混合することにより黄色インクを製造した。

成 分	量(wt%)
顔料分散体3	26.4
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール	18.0
脱イオン水	55.6

Hewlett-Packard 500C プリンターを使用してマゼンタインクと黄色インクとをGilbert Bond紙(木綿25%、オハイオ州、DaytonのMead Co.)上で重なり合うそして隣り合う関係に印刷した。にじみをAからFの評点で評価した。Aは最良であり、Fは最悪である。この印刷の

評価はFであった。

【0056】実施例1: 対照物で述べたようにインクを製造したが以下の差異があった。黄色インクは下記の組成を有した。

成 分	量(%)
顔料分散体3	26.4
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール	18.0
脱イオン水	43.6
ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	12.0

対照物1で述べたようににじみを測定した。塩を含まない対照物と比較すると色の間のにじみは著しく減少したAと評価された。

【0057】実施例2: 30%の2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールと70%の

脱イオン水との混合物にスルファニル酸のナトリウム塩を添加して飽和溶液を得た。この溶液の上澄み液を用いて黄色インクを製造した。黄色インクは下記の組成を有した。

成 分	量(g)
黄色の顔料分散体3	10.6
スルファニル酸ナトリウムの溶液	24.0
脱イオン水	5.4

対照物1で述べたようににじみを測定した。塩を含まない対照物と比較すると色の間のにじみは著しく減少したAと評価された。

【0058】実施例3: 対照物1で述べたようにマゼン

タインクと黄色インクとを製造したが、ただし下表に示す塩を黄色インクに添加した。対照物1で述べたようにインクを印刷しそして観察したにじみの程度を対照物1に述べたように評価した。結果を下記に示す。

塩	量(%)	にじみ
ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	5.0	B+
ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	7.0	A-
ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	10.0	A
p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩	2.0	B-
p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩	4.0	A-
p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩	5.0	A
スルファニル酸のナトリウム塩	5.0	C-
スルファニル酸のナトリウム塩	7.5	B+

【0059】対照物2: 下記の成分を混合してシアニン インクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体5	3.7
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール	10.8
(脱イオン水中の50%溶液)	
ブチルメタクリレート/DMAEMA-BzCl 第4級化ポリマー(10K)	8.0
(脱イオン水中の11.2%溶液)	
脱イオン水	7.5

【0060】下記の成分を混合してマゼンタインクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体2	6.5
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール	10.8
(脱イオン水中の50%溶液)	

## 脱イオン水

12.7

Hewlett-Packard 500C プリンターを使用してシアニンインクとマゼンタインクとをGilbert Bond紙(木綿25%、オハイオ州、DaytonのMead Co.)上の隣り合う領域に印刷した。にじみをAからFの評点で評価した。Aは最良であり、Fは最悪である。この印刷のにじみはFと

評価された。

【0061】実施例4: 対照物2のインクを使用した以下の差異があった。下記の成分を混合することによりマゼンタインクをつくった。

【表1】

成 分	量 (g)	
	インクA	インクB
顔料分散体2	6.5	6.5
2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (脱イオン水中の50%溶液)	10.8	10.8
硝酸カルシウム(水中の46.4%)	5.2	
p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩 (水中の34.7%)		5.2
脱イオン水	7.5	7.5

Gilbert Bond紙およびHammermill紙の両方に印刷した。色の間のにじみはマゼンタインクが塩を含有する場合著しく改善された。Hammermill紙上での色の飽和もまた著

しく改善された。結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

マゼンタへの添加剤	Gilbert Bond紙 でのにじみ評点	Hammermill紙上 での色の飽和
なし(対照物2)	F	悪 い
硝酸カルシウム	C	良 好
パラトルエンスルホン酸 ナトリウム	C	良 好

【0063】実施例5: 対照物1で述べたようにマゼンタインクと黄色インクとを製造したが、ただし下表に示す塩を黄色インクに添加した。対照物1で述べたように

インクを印刷しそして観察したにじみの程度を対照物1に述べたように評価した。結果を下記の表3に示す。

【表3】

黄色への添加剤	Gilbert Bond紙 でのにじみ評点	Hammermill紙上 での色の飽和
なし	F	悪 い
4%の臭化アンモニウム	C	
7.5%の臭化アンモニウム	A	
8%の硝酸カルシウム	B	良 好
4%の硝酸ナトリウム	A-	悪 い
6%の硝酸ナトリウム	A-	良 好
0.5%の過塩素酸アンモニウム	C	悪 い
1.6%の過塩素酸アンモニウム	A	良 好
3%のサリチル酸のナトリウム塩	A	悪 い
4%のp-トルエンスルホン酸の アンモニウム塩	A	

【0064】対照物3: 下記の成分を混合してマゼンタ

インクを製造した。

成 分	量 (g)
顔料分散体2	6.3
2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (水中の50%溶液)	10.8
脱イオン水	12.9

下記の成分を混合して黄色インクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体4	8.7
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (水中の50%溶液)	10.8
脱イオン水	10.5

対照物1で述べたようにインクを印刷しそして観察したにじみの程度を対照物1で述べたように評価した。Gilbert Bond紙上でのにじみはFと評価された。

【0065】実施例6：対照物3で述べたようにマゼンタインクと黄色インクとを製造したが、ただし8%の亜鉛を黄色インクに添加した。対照物1で述べたようにイ

ンクを印刷しそして観察したにじみの程度を対照物1に述べたように評価した。Gilbert Bond紙上でのにじみはAと評価された。

【0066】対照物4：下記の処方をもつ黒色インクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体6	8.7
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (脱イオン水中の50%溶液)	18.0
脱イオン水	23.3

【0067】下記の処方をもつ黄色インクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体7	5.0
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (脱イオン水中の50%溶液)	7.2
脱イオン水	12.8

Hewlett-Packard 500C プリンターを使用して黒色インクと黄色インクとをGilbert Bond紙(木綿25%、オハイオ州、DaytonのMead Co.)上の隣り合う領域に印刷した。にじみをAからFの評点で評価した。Aは最良であり、Fは最悪である。結果を下記の表4に示す。

【0068】実施例7：対照物4の黒色および黄色のインクを使用した。ただし黄色インクにおいて1.0g

の水を1.0gの硝酸カルシウムでおきかえた。黒色および黄色のインクを対照物4に述べたように印刷した。結果を表4に示す。対照物は評点Fをまた本例は評点Aを有するだろうことが期待された。

【0069】対照物5：下記の成分を混合してマゼンタインクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体1	5.2
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (脱イオン水中の50%溶液)	10.8
脱イオン水	14.0

【0070】下記の成分を混合して黄色インクを製造した。

成 分	量(g)
顔料分散体4	8.7
2-エチル-2(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール (脱イオン水中の50%溶液)	10.8
脱イオン水	14.0

対照物1で述べたようにインクを印刷しそして観察したにじみの程度を対照物1で述べたように評価した。Gilbert Bond紙上でのにじみはFと評価された。

【0071】実施例8：対照物5で述べたようにマゼンタインクと黄色インクとを製造したが、ただし下表に示

す塩を黄色インクに添加した。対照物1で述べたようにインクを印刷し、そして観察したにじみの程度を対照物1に述べたように評価した。結果を下記の表4に示す。

【表4】

黄色への添加剤	Gilbert Bond紙 でのにじみ評点	Hammermill紙上 での色の飽和
なし (対照物)	C	悪 い
2%のp-トルエンスルホン酸 ナトリウム、10%の塩化亜鉛	A	良 好
4%の硝酸カルシウム	B+	悪 い
6%の硝酸カルシウム	A-	良 好
4%の硝酸アルミニウム	B-	良 好
6%の硝酸アルミニウム	A-	悪 い
2%のp-トルエンスルホン酸 ナトリウム	A-	悪 い

---

フロントページの続き

(72)発明者 ロレッタ・アン・グレッツツォ・ベイジ  
 アメリカ合衆国デラウェア州19711. ニュ  
 ーアーク. ホースシューロード112